



⑪ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑬ DE 198 46 412 A 1

⑭ Int. Cl. 7:
C 08 F 283/00
C 08 F 261/04
C 08 F 251/00
A 61 L 15/60
C 08 F 6/02

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑰ Erfinder:
Dentler, Joachim, 63486 Bruchköbel, DE; Funk,
Rüdiger, Dr., 65527 Niedernhausen, DE; Herfert,
Norbert, Dr., 63674 Altenstadt, DE; Wanior, Mariola,
63526 Erlensee, DE; Engelhardt, Fritz, Dr.,
Chesapeake, Va., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑮ Hydrophile hochquellfähige Hydrogele sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

DE 198 46 412 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, hochquellfähige Hydrogеле mit hohem Aufnahmevermögen für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, ihr Herstellungsverfahren und die Verwendung dieser Hydrogеле.

Hydrophile Hydrogеле, die durch Polymerisation ungesättigter Säuren, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidopropansulfinsäure usw., in Gegenwart geringer Mengen mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen erhalten werden können, sind bereits als supersorbierte Polymere bekannt. Weiterhin sind auch hydrophile Hydrogеле bekannt, die durch Ppropfopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren auf unterschiedliche Matrices, wie beispielsweise Polysaccharide, Polyalkylenoxide sowie deren Derivate, zugänglich sind.

Die genannten Hydrogеле zeichnen sich durch ein hohes Aufnahmevermögen für Wasser und wässrige Lösungen aus und finden daher bevorzugt Anwendung als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln.

Die Herstellung solcher wasserquellbarer hydrophiler Polymere erfolgt in der Regel durch radikalische Polymerisation in wässriger Lösung, die die Monomeren, sowie gegebenfalls Ppropfgrundlage und Vernetzer enthält.

Für die Verwendung der wasserquellbaren hydrophilen Polymere in Hygiene und Sanitärbereich werden Polymerisation erzeugt, deren Neutralisationsgrad zwischen 50 und 85 Mol-% bezogen auf die polymerisierten, Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten, beträgt, so daß bei der Verwendung hauptsächlich wirkende Hydrogеле gebildet werden.

Die Einstellung des Neutralisationsgrades wird in der Regel vor der Polymerisation vorgenommen, da so die technisch schwierig durchzuführende Neutralisation eines sauren, hochviskosen Hydrogеле umgangen wird. Nun zeigt aber die Polymerisation von z. B. Acrylsäure im neutralen pH-Bereich eine niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeit und führt zu niedrigeren Molekulargewichten als die Polymerisation im sauren Bereich. Dies wird durch die elektrostatische Absölung zwischen der zuletzt eingebauten Monomereinheit und der neu einzubauenden Monomereinheit erklärt, die im Falle der Polymerisation im sauren pH-Bereich nicht oder nur gering auftritt, da die Monomereinheiten in der ungeladenen, sauren Form vorliegen.

Mit dem Trend zu immer dünner werdenden Windelkonstruktionen werden an die wasserquellbaren hydrophilen Polymeren zunehmend steigende Anforderungen hinsichtlich Absorptionsvermögen, Flüssigkeitsaufnahme und Flüssigkeitstransport innerhalb des Hygieneartikels, insbesondere auch unter Druckbelastung, gestellt.

In den Patentschriften EP-A-0 640 330, WO 95/22358, WO 95/26209 und WO 97/12575 wird ein Test zur Messung der Gelperméabilität von gequollenen Hydrogел Partikeln beschrieben (Saline Flow Conductivity, SFC). Hierbei wird der Durchfluß einer Kochsalz-Lösung durch eine vorgequollene Hydrogеле Partikelschicht unter einem Druck von 0.3 psi bestimmt. Da bei dieser Testmethode die Kochsalz-Lösung in Richtung der Schwerkraft durch die gequollene Gelschicht hindurchfließt, ist diese Methode wenig geeignet, auftretende Kapillarkräfte zu charakterisieren. In der Praxis ist für die Qualität von Hygieneartikeln jedoch bedeutsam, daß Flüssigkeit unter Druckbelastung auch entgegen der Schwerkraft transportiert werden kann, d. h. hier spielen Kapillarkräfte eine bedeutsame Rolle.

Es bestand daher die Aufgabe, hydrophile, hochquellfähige Hydrogеле mit verbesserten Absorptionseigenschaften, insbesondere mit verbesserter Kapillarität unter Druckbelastung sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen.

len.

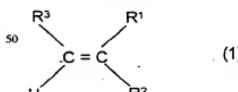
Diese Aufgabe wird gelöst durch ein hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogеле auf Basis (co)polymerisierter Monomerer oder auf Basis von Ppropf(co)polymerer, hergestellt 5 durch

- radikalische (Co)polymerisation von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren oder Ppropf(co)polymerisation von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine Ppropfgrundlage, wobei der durchschnittliche Neutralisationsgrad der säuregruppenhaltigen Monomeren 0 bis 40 Mol-% beträgt
- Zerkleinerung des sauren Hydrogеле
- Nachneutralisation des sauren Hydrogеле auf einen End-Neutralisationsgrad von 50-85 mol-% durch Zugabe eines Neutralisationsmittels
- Trocknung, Mahlung und Siebung der Hydrogелеteilchen, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogеле
 - eine Zentrifugurenretention für eine 0,9%ige wässrige NaCl-Lösung von mindestens 29 g/g und
 - eine Quellhöhe bei der Vertikalabsorption (1 g) von mindestens 3,5 cm einen Gehalt an Extrahierbaren (16 h-Wert) kleiner 5% aufweist
 - eine Zentrifugurenretention für eine 0,9%ige wässrige NaCl-Lösung von mindestens 23 g/g und
 - eine Quellhöhe bei der Vertikalabsorption (3 g) von mindestens 5 cm
 - einen Gehalt an Extrahierbaren (16 h-Wert) kleiner 4% aufweist.

Die erfindungsgemäßen hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogеле sowie das Verfahren zu ihrer Herstellung werden im folgenden erläutert.

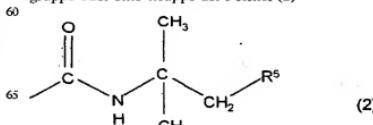
Zur Herstellung der erfindungsgemäßen, wasserquellbaren hydrophilen Polymeren geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfinsäure, Vinylphosphinsäure, Styrolsulfinsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfinsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxylakylerster, aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide. Des Weiteren geeignet sind wasserlösliche N-Vinylamide oder auch Diallyldimethylammoniumchlorid.

Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel 1



worin

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
R² die Gruppe -COOR⁴, die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe, die mit (C₁-C₆)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der Formel (2)



R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxylgruppe,
R⁴ Wasserstoff, Amino oder Hydroxy-(C₁-C₄)-Alkyl und
R⁵ die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe oder die
Carboxylgruppe bedeuten.

Beispiele für (C₁-C₄)-Alkanole sind Methanol, Ethanol,
n-Propanol oder n-Butanol.

Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acryl-
säure und Methacrylsäure.

Geeignete Pfpogrundlagen können natürlichen oder
synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellu-
lose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide
und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide,
insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, so-
wie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide ha-
ben beispielsweise die Formel (3)



worin

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Al-
kenyl oder Acryl.

X Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.

R⁶ und R⁷ bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C₁-C₄)-Al-
kyl, (C₂-C₅)-Alkenyl oder Phenyl.

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogelen sind be-
vorzugt vernetzt, d. h. sie enthalten Verbindungen mit min-
destens zwei Doppelbindungen, die in das Polymerernetzwerk
einpolymerisiert sind.

Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl-
bzw. -methacrylauid, Ester ungesättigter Mono- oder Poly-
carbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat,
z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -meth-
acrylat sowie Trimethylolpropantriacrylat, Allylverbindun-
gen wie Allylmethacrylat, Triallylbenzurat, Maleinsäure-
dialylester Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin,
Tetraallylthioldiamin, Pentaerythrityltrioleyester oder
Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylverbindungen wie
Vinylacrylat, Divinyladipinat, Divinylbenzol und Vinyl-
phosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in der EP-A-
0 343 42 beschrieben sind.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche
elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen
Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z. B.
organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydro-
peroxid, Methylcetylketonperoxid, Cumolhydroperoxid,
Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitrol sowie organische
Peroxidverbindungen wie Ammoniumpersulfat, Kalium-
persulfat oder Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogen-
sulfit, und Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als
reduzierende Komponente eine aliphatische und aromati-
sche Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure
oder Derivate dieser Säure enthalten, z. B. Mannich-
addukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindun-
gen.

Bevorzugt ist die Polymerisation in wäßriger Lösung
nach der sogenannten Gel-Polymerisation unter Ausnutzung
des Trömsdorff-Norrish-Effektes. Besonders bevorzugt
ist, die Polymerisation in Ruhe ohne mechanische Durchmis-
chung durchzuführen, so daß keine mechanischen Scher-
kräfte auf das sich bildende Hydrogel einwirken, die zu ei-
ner Erhöhung des Gehaltes an Extrahierbaren führen wür-
den. Die Polymerisation kann hierbei sowohl diskontinuier-
lich, z. B. in einem zylindrischen Reaktor, oder kontinuier-
lich, z. B. durch Polymerisation auf einem Bandreaktor,

durchgeführt werden.

Die Grobzerkleinerung der erhaltenen Hydrogele erfolgt
mittels üblicher Reiß- und/oder Schneidwerkzeuge, z. B.
durch die Wirkung einer Austragspumpe im Falle der Poly-
merisation in einem zylindrischen Reaktor oder durch eine
Schneidwalze oder Schneidwalzenkombination im Falle der
Bandpolymerisation.

Auf diese Weise erhält man saure Hydrogel-Teilchen, die
auf den gewünschten Endneutralisationsgrad von
50-85 Mol-% bezogen auf Säuregruppen tragende Mono-
mereneinheiten durch Nachneutralisation dieser Säuregruppen
tragenden Monomereinheiten gebracht werden müssen.
Diese Nachneutralisation ist ein technisch schwierig durch-
zuführender Prozeß, an den besondere Anforderungen ge-
stellt werden. Zum einen darf das Gel bei dem Inkontakt-
bringen mit dem Neutralisationsmittel nicht zu sehr gescher-
tzt werden, um einen Anstieg der Extrahierbaren zu vermeiden,
der sich negativ auf die Produktigenschaften des Endpro-
duktes auswirkt und somit unerwünscht ist, zum anderen
muß die Neutralisation vollständig homogen erfolgen.

Die nachträgliche Neutralisation von sauren Hydrogelen
ist prinzipiell bekannt.

DE-A-26 12 846 offenbart ein Verfahren zur Herstellung
eines wasserabsorbierenden Harzes, wobei wenigstens eine
Stärke und/oder Cellulose mit wenigstens einem wasserlös-
lichen Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbin-
dung und einem Vernetzer polymerisiert wird. Die erhaltenen
Polymeren werden mit Alkalien neutralisiert, wobei das
Verfahren zur Neutralisation nicht näher spezifiziert ist.

Nach EP-A-0 205 674 werden saure Polymerisate bei
Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise 5
bis 40°C hergestellt, deren pH durch nachträgliche Teilneu-
tralisation des Hydrogels eingestellt wird. Die Nachneutrali-
sation wird hierbei durch Zugabe des Gels in eine sehr stark
verdünnte Natronlauge erzielt. Dieses Verfahren ist nachteilig,
da bei der Trocknung durch die starke Verdünnung der
Natronlauge große Wassermengen verdampft werden müs-
sen.

In EP-A-0 303 440 wird die Herstellung eines hydrat-
ierten, vernetzten Gelpolymeren beschrieben, bei dem die
Säuregruppen enthaltenden Monomeren zu 10 bis 50 Mol-%
neutralisiert sind, und welches durch Zugabe eines Neu-
tralisationsmittels unter Nutzung der Scherkräfte der Rühr-
blätter eines Reaktionsgefäßes mit einer Vizirahm von rotie-
renden Wellen auf den gewünschten Endneutralisationsgrad
eingestellt wird. Nach diesem Verfahren wird zwar eine ho-
mogene Neutralisation erzielt, da ständig neue Oberfläche
der Gelenkteile erzeugt wird, die Scherbelastung des Gels ist jedoch zu hoch und führt zum unerwünschten Anstieg der
extrahierbaren Anteile.

EP-A-0 238 050 beansprucht ein Verfahren zur diskonti-
nuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, was-
serabsorbierenden Polymerisaten, wobei die Polymerisation
im Kneten durchgeführt wird und der Neutralisationsgrad
der (Meth)acrylsäure zwischen 0 und 100 Mol-% liegt.
Die Nachneutralisation des Polymerisationsansatzes zum ge-
wünschten End-pH erfolgt ebenfalls in dem auch als Poly-
merisationsreaktor benutzten Kneter, und zwar entweder
noch während der Polymerisation oder im Anschluß an die
Polymerisationsreaktion. Auch hier wird zwar eine homoge-
ne Neutralisation erzielt, die aufgewendeten Scherkräfte
sind jedoch zu hoch, so daß es zu einem unerwünschten An-
stieg der Extrahierbaren kommt.

Nach US-5 453 323 und EP-A-0 530 438 werden ohne
Neutralisation der Monomeren aus Acrylsäure zusammen
mit wasserlöslichen Hydroxygruppen enthaltenden Poly-
meren unter adiabatischen Bedingungen Polymerisatgele
hergestellt, die anschließend in einem nicht weiter spezifi-
zierten

zierten Fleischwolf zerkleinert werden. Zu diesem zerkleinerten Gel wird das Nachneutralisationsmittel gegeben und das Gemisch wird erneut geworfen. Anschließend erfolgt die Zugabe eines Nachvernetzungsmittels und eine erneute dreimalige Wolfung des Gels, um alle Reaktanten homogen in das Gel einzuarbeiten. Durch diese mehrmalige Wolfung des Gels findet eine unerwünschte Scherbelastung des Gels statt, die zu erhöhten Anteilen von Extrahierbaren führt.

EP-A-0 629 411 beschreibt die die Polymerisation von Acrylsäure mit Vernetzer, wobei das erhaltene Gel anschließend mit einem Alkalialsalz teilneutralisiert und durch Zugabe eines Vernetzungsmittels weiter vernetzt wird. Das Verfahren zur Neutralisation ist in der Schrift nicht näher spezifiziert, in einem Beispiel wird das Vernetzen des Gels mit dem Neutralisationsmittel in einem Extruder erwähnt.

In DE-A-195 29 348 ist zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren die adiabatische Polymerisation einer tciVorneutralisierten Monomerklösung beschrieben, wobei der Vorneutralisationsgrad der säuregruppentragenden Monomeren 5 bis 30 Mol-% beträgt. Die Nachneutralisation des sauren Gels erfolgt nach dessen Zerkleinerung in einfachen Mischaggregaten wie in einer rotierenden Trommel oder in einem Draismischer, wobei die wäßrige Lösung der Basen beispielsweise über Düsen oder Sprühlanzen eingebracht wird. Auf diese Weise wird zwar eine mechanische Schädigung des Polymergels vermieden, es kann aber keine homogene Neutralisation erzielt werden, da bei der Vermischung mit dem Neutralisationsmittel das Gel nicht aufgeschlossen wird. Die pH-Inhomogenitäten des Gels bewirken wiederum ein verschlechtertes Trocknungsverhalten, welches aus wirtschaftlichen Gründen unerwünscht ist.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Nachneutralisation von sauren Hydrogelen zu finden, bei dem eine homogene Neutralisation erzielt wird und bei dem gleichzeitig die Scherbelastung des Gels minimal ist, so daß kein unerwünschter Anstieg der extrahierbaren Anteile auftritt.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Hydrogel und das Neutralisationsmittel in einem Wolfsmittel eines Systems aus Schnecke, rotierendem Messer, Stauzone und Locheische mit einer Leistung von 1000 bis 6000 Wh/m³, bevorzugt von 2500 bis 5000 Wh/m³, aufgeschlossen und vermischt wird, wobei das Hydrogel durch eine Zone mit einer Energiedissipationsdichte von 400 bis 800 W/l Mischvolumen geführt wird. Das Verfahren arbeitet mit Verweitezeiten von 5 bis 30 Sekunden. Die Frequenz des rotierenden Messers beträgt 1-5 s⁻¹, bevorzugt 3-4 s⁻¹. Zur Reduzierung der Scherkräfte beim Mischvorgang im Stauraum vor der Locheische des Apparates sind die Bohrungen der Locheische konisch ausgeführt. Die freie Lochfläche der Locheische beträgt 20 bis 40% vorzugsweise 25 bis 35%, der Lochanfangsdurchmesser 4 bis 16 mm, bevorzugt 8 bis 10 mm bei einer konischen Erweiterung unter einem Winkel von 8° bis 20°, vorzugsweise 10° bis 15°.

Die beschriebene Konstruktion erlaubt die Kombination aus hoher Mischgüte und schonender mechanischer Beanspruchung des Gemisches aus Hydrogel und Neutralisationsmittel. Eine einstufige Behandlung erweist sich hierbei als absolut ausreichend für eine homogene Neutralisation, so daß ein mehrmaliges Wolfen des Gels vermieden wird, welches wiederum zu einem Anstieg der Scherbelastung des Gels führen würde, welcher unerwünscht ist.

Die Wahl des Neutralisationsmittels ist unkritisch, geeignete Neutralisationsmittel sind Alkalihydroxide, Ammoniak, aliphatische primäre und sekundäre Amine, Alkalicarbonate und Alkalihydrogencarbonate. Besonders bevorzugt

sind Natriumhydroxid und Natriumcarbonat. Die Zugabe des Neutralisationsmittels kann sowohl in flüssiger Form, z. B. Natronlauge, in fester Form, z. B. Natriumcarbonat-Pulver oder gasförmig, z. B. Ammoniak, erfolgen.

Bei der erfindungsgemäßen Durchführung der Nachneutralisation ist es aufgrund der speziellen Konstruktion des Wolfes auch möglich, zusätzlich andere Reaktanden bzw. Stoffe mit dem zu neutralisierenden Polymergel zu vermischen. Durch dieses Verfahren wird ein mehrstufiges Wolfen vermieden, welches auf unerwünschte Weise zu einer mechanischen Scherbelastung des Gels führen würde.

So können dem Gel Reaktanden zugegeben werden, die mit freier Acrylsäure reagieren können, wie zum Beispiel Aminosäuren wie Cystein oder Lysin, Hydroxyamin und/oder seine Salze wie Hydrochlorid oder Sulfat, Hydrizin und/oder dessen Salze, Ozon oder schwefelhaltige Verbindungen mit reduzierender Wirkung, wie Alkalisulfite, Hydrogen-sulfite oder -disulfite, Natriumthiosulfat oder Mercaptoverbindungen.

Es können dem Gel auch Stoffe zugegeben werden, die mit den Carboxylgruppen des Hydrogels unter Vernetzung reagieren können. Beispiele für solche Stoffe sind mehrwertige Alkohole, mehrwertige Amine, Polyamidoamine und deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, Di- und Polyepoxide, Bis- und Polyaziridine, Bis- und Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate, Ethylenkarbonat oder Oxazolidon.

Dieserweiteren ist es möglich, das Gel in dieser Stufe mit Feinanteilen superabsorbierender Polymere zu mischen, die beispielsweise bei der Herstellung von wasserquellbaren hydrophilen Hydrogelen bei der Mahlung und anschließenden Absiebung der getrockneten Hydrogеле anfallen.

Die Nachneutralisation des sauren Hydrogels kann auch nach einem zweistufigen Verfahren erfolgen. Hierbei wird in der ersten Stufe in einem Wolf, der die zuvor beschriebenen Bedingungen erfüllt, ein Neutralisationsgrad von mindestens 50 Gew.-%., bevorzugt von mindestens 55 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindestens 60 Gew.-% eingestellt. In der zweiten Stufe wird durch Aufprüfen eines Neutralisationsmittels bzw. dessen wäßriger Lösung auf die Hydrogelpartikel, d. h. ohne mechanische Scherbelastung der Gelpartikel, der Neutralisationsgrad auf den gewünschten End-Neutralisationsgrad erhöht. Das Neutralisationsmittel in der zweiten Schritt kann gleich oder verschieden dem Neutralisationsmittel im ersten Schritt sein. Bevorzugt wird für den zweiten Neutralisationsschritt wäßrige Natronlauge eingesetzt.

Zur Trocknung der Hydrogelteilchen sind verschiedene Verfahren bekannt. So kann die Trocknung beispielsweise nach dem Dünnpfilm-Trockenverfahren, z. B. mit Hilfe eines Zwei-Achsen-Walzentrockners, nach dem Plattenrockenverfahren, gemäß dem die Hydrogelpolymeriteilchen auf Platten in mehreren Schichten in einer Trockenkanüle geladen werden, in der Heißluft zirkuliert, nach dem Drehstrommel-Verfahren mit Hilfe von Walzentrocknern oder nach dem Förderband-Verfahren, im folgenden auch als Bandtrocknung bezeichnet, erfolgen. Bevorzugt ist die Trocknung mit Hilfe von Walzentrocknern und die Bandtrocknung, bei der mit Löcher versehene Horden eines Kreisförderers in einem Tunnel mit Trocknungsgut beladen und das Trocknungsgut während der Förderung durch Durchblasen von Heißluft durch die Hordenlöcher getrocknet wird.

Das getrocknete Hydrogel wird gegebenenfalls vorzerkleinert und dann gemahlen, wobei die Mahlung bevorzugt mit Hilfe eines Walzenstuhls erfolgt, um den Anfall an Feinpartikeln möglichst klein zu halten. Bei der anschließenden Siebung wird die Korngrößenverteilung eingestellt, die in der Regel zwischen 100 und 1000 µm, bevorzugt zwischen 120

und 850 µm, liegt. Zu grobe Partikel können erneut der Mahlung unterworfen werden, zu feinsteilige Partikel können dem Herstellungsprozess zurückgeführt werden, beispielsweise durch Vermischung mit dem zu neutralisierenden Gel bei dem Nachneutralisationsschritt im Wolf, oder für getrennte Verwendungszwecke eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung werden die Absorptionseigenschaften der so erhaltenen hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogels durch eine anschließende Oberflächennachvernetzung noch weiter verbessert. Hierzu werden Verbindungen, die mit den Carboxylgruppen des Hydrogels unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Hydrogel-Partikel aufgebracht. Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphorsäurediglycidylether oder Ethylen glycidylether, Alkoxyäthylverbindungen, Polyaziridine, Polyaminc oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungprodukte mit Epichlorhydrin, Polyole wie Ethylen glykol, 1,2-Propanold, 1,4-Butandiol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxetholate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure, Ethylencarbonat, Propylenkarbonat, Oxazolidon, Bisoxazolin, Polyoxyazoline, Di- und Polyisocyanate. Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammonium-dihydrogenphosphat zugesetzt werden.

Geeignete Mischaggregate zum Aufsprühen der Vernetzer-Lösung auf die Hydrogel-Partikel sind beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer, Schugi-Mischer. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230°C, bevorzugt 80–190°C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160°C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird zusätzlich die Hydrophilie der Hydrogel-Partikeloberfläche durch Ausbildung von Metallkomplexen modifiziert. Die Bildung der Metallkomplexe auf der äußeren Schale der Hydrogel-Partikel erfolgt durch Aufsprühen von Lösungen zwei- oder mehrwertiger Metallsalz-Lösungen, wobei die Metall-Kationen mit den Carboxylgruppen des Hydrogels unter Ausbildung von Komplexen reagieren können. Beispiele für zwei- oder mehrwertige Metall-Kationen sind Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Ag^+ , La^{3+} , Cr^{3+} , H^{4+} , $and Au^{+3}$, bevorzugte Metall-Kationen sind Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} und La^{3+} , und besonders bevorzugte Metall-Kationen sind Al^{3+} , Ti^{4+} und Zr^{4+} . Die Metall-Kationen können sowohl allein als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Von den genannten Metall-Kationen sind alle Metallsalze geeignet, die eine ausreichende Löslichkeit in dem zu verwendenden Lösungsmittel besitzen. Besonders geeignet sind Metallsalze mit schwach komplexierenden Anionen wie zum Beispiel Chlorid, Nitrat und Sulfat. Als Lösungsmittel für die Metallsalze können Wasser, Alkohole, DMF, DMSO sowie Mischungen dieser Komponenten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Wasser und Wasser/Akkohol-Mischungen wie zum Beispiel Wasser/Methanol oder Wasser/1,2-Propanold.

Das Aufsprühen der Metallsalz-Lösung auf die Hydrogel-Partikel kann sowohl vor als auch nach der Oberflächennachvernetzung der Hydrogel-Partikel erfolgen. In einem

besonders bevorzugten Verfahren erfolgt das Aufsprühen der Metallsalz-Lösung im gleichen Schritt mit dem Aufsprühen der Vernetzer-Lösung, wobei beide Lösungen getrennt nacheinander oder gleichzeitig über zwei Düsen aufgesprührt werden, oder Vernetzer- und Metallsalz-Lösung vereint über eine Düse aufgesprührt werden können.

Gegebenenfalls kann noch eine weitere Modifizierung der Hydrogel-Partikel durch Zuminischung feinteiliger anorganischer Feststoffe, wie zum Beispiel Silica, Aluminiumoxid, Tiandioxid und Eisen(II)-oxid erfolgen, wodurch die Effekte der Oberflächennachbehandlung noch weiter verstärkt werden. Besonders bevorzugt ist die Zuminischung von hydrophilem Silica oder von Aluminiumoxid mit einer mittleren Größe der Primärteilchen von 4 bis 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von 50–450 m²/g. Die Zuminischung feinteiliger anorganischer Feststoffe erfolgt bevorzugt nach der Oberflächenumodifizierung durch Vernetzung/Komplexbildung, kann aber auch vor oder während dieser Oberflächenumodifizierungen durchgeführt werden. Die erfindungsgemäßen Hydrogels zeichnen sich durch hervorragendes Absorptionsvermögen, hohe Kapillarität und niedrige Gehalte an Extrahierbaren aus und sind deshalb in hervorranger Weise als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, insbesondere von Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut geeignet, beispielsweise in Hygieneartikeln wie z.B. Baby- und Erwachsenenwindeln, Damenbinden, Tampons und dergleichen. Sie können aber auch als Bodenverbesserungsmittel in Landwirtschaft und Gartenbau, als Feuchtigkeitsbindemittel bei der Kabelummantelung sowie zum Eindicken wässriger Abfälle verwendet werden.

Beschreibung der in den Beispielen verwendeten Testmethoden

CRC (Centrifuge Retention Capacity)

Zur Bestimmung der CRC werden 0,2 g SAP (Kornfraktion 106–850 µm) in einen 60 × 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird dann in einen Überschub von 0,9 Gew.-%iger Kochsalz-Lösung gegeben (mindestens 0,83 I Kochsalz-Lösung/1 g SAP). Nach 30 Minuten Quellzeit wird der Teebeutel aus der Kochsalz-Lösung genommen und bei 250 g drei Minuten lang zentrifugiert. Durch Wägung des zentrifugierten Teebeutels wird die von dem SAP festgehaltene Flüssigkeitsmenge ermittelt.

Extrahierbare (16 h)

Zur Bestimmung der Extrahierbaren werden 1 g SAP (Kornfraktion 106–850 µm) in 200 ml 0,9 Gew.-%ige Kochsalzlösung eingerührt. Das Becherglas wird abgedichtet und die Mischung 16 h lang gerührt. Danach wird durch einen 0,22 µm-Filter abfiltriert und der Gehalt an Extrahierbaren durch eine Säure-Base-Titration der Carboxylgruppen bestimmt (Titration mit 0,1 normaler NaOH bis pH 10, anschließend Titration mit 0,1 normaler HCl bis pH 2,7).

Vertikal-Absorption

Die Kapillarität wird mit Hilfe der Vertikal-Absorption bestimmt. Die Testapparatur besteht aus Meßzellen und einem Flüssigkeitssbehälter. Die Meßzellen stellen ein zylindrisches Plexiglas-Rohr mit einem Innendurchmesser von 2,6 cm und einer Länge von 15 cm dar. Das obere Ende des Rohres ist offen, das untere Ende des Rohres besitzt einen 36 µm-Siebboden. In Höhe von 3 cm (vom unteren Ende des

Rohres) besitzt das Rohr einen Tragring. Der Flüssigkeitsbehälter ist ein Plexiglaskasten von 30,0 cm Länge, 20,5 cm Breite und 3,8 cm Höhe. Im Abstand von 1,5 cm von einer Querseite ist eine 2 cm hohe Überlaufwand eingebaut. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich eine Verbindung zum Flüssigkeitsbehälter, so daß ein konstanter Flüssigkeitsspiegel gewährleistet ist. Der Plexiglaskasten besitzt einen abnehmbaren Deckel, der mit 6 kreisförmigen Löchern mit einem Durchmesser von jeweils 3,2 cm versehen ist. Zur Durchführung der Messung wird 1 g SAP (Vertikalsorption 1 g) bzw. 3 g SAP (Vertikalsorption 3 g) in eine Meßzelle eingesogen, wobei die SAP-Partikel gleichmäßig auf dem Sieboden verteilt werden. Anschließend werden die SAP-Partikel mit einer wandgängigen Plexiglasscheibe überdeckt und ein wandgängiger Plexiglaszyylinder mit Metallstiel eingeführt, wobei das Gesamtgewicht der Plexiglasscheibe und des Zylinders mit Stiel 100 g beträgt, so daß auf den SAP-Partikeln ein Druck von $19,6 \text{ g/cm}^2$ lastet. Der Flüssigkeitsbehälter wird mit 0,9 Gew.-%iger Kochsalz-Lösung gefüllt. Dann wird die Meßzelle durch eine Bohrung des Deckels in die Flüssigkeit eingetaucht (Eintauchtiefe: 1,2 cm), wobei die Meßzelle durch den Tragring gehalten wird. Es können gleichzeitig bis zu 6 Meßzellen vermessen werden. Die Meßzellen werden 60 Minuten lang im Flüssigkeitsbehälter belassen, wobei die SAP-Partikel unter Quellung Flüssigkeit entgegen der Schwerkraft unter zusätzlicher Gewichtsbelaetzung aufnehmen. Aufgrund der sehr hohen Flächenbeliegung an SAP-Partikeln sind zur Erzielung einer hohen Quellhöhe eine hohe Permeabilität der Gelsschicht und eine hohe Kapillarität notwendig. Nach 60 Minuten wird die Meßzelle aus dem Flüssigkeitsbehälter genommen und die Höhe des aqukulierten Gels bestimmt.

Beispiele

Beispiel 1

In einem Ansatzkessel 1 wurde eine Mischung aus 367,7 kg E-Wasser, 130,0 kg Acrylsäure, 1,0 kg Pentenyltriethyllethylate, 220 g 2,2'-Azobisisoamidinopropandihydronatrium und 400 g Kaliumperoxodisulfat von Lufstaufferstoff befreit und auf 4°C temperiert. In einem weiteren Ansatzkessel 2 wurde eine von Lufstaufferstoff befreite Lösung von 40 g Ascorbinsäure in 20 kg Wasser hergestellt. Nach Fertigstellung der Lösungen wurde der Inhalt der beiden Ansatzkessel unter einem Druck von 1,5 bar im Stickstoffgegenstrom synchron in den Polymerisationsreaktor eingepräst, wobei beide Lösungen mit Hilfe einer statischen Mischers vor Eintritt in den Reaktor gemischt wurden. Der Polymerisationsreaktor ist ein 600 l-Rohr-Reaktor mit einem Durchmesser von 0,50 m, der sich am Ende konusartig verjüngt. Der Rohrreaktor wurde dann verschlossen und die Reaktionslösung wird ohne Röhren stehenglassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 86°C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Man ließ über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen und prägte danach am Kopf des Reaktors einen Stickstoffdruck von 6 bar auf. Nach Öffnen des Asperrivalls, welches sich am Ende des Konus des Reaktors befindet, konnte das Gel mit Hilfe einer Pumpe ausgetragen werden, wobei das Gel durch die Wirkung der Pumpe zerkleinert wurde. Das Hydrgel wurde anschließend zusammen mit einer 50 Gew-%igen Lösung an Natriumhydroxid einem Wolfzugeführt, der wie folgt charakterisiert ist:

Leistung: 5000 Wh/m³

Frequenz des rotierenden Messers: 3 s^{-1}

Energiedissipationsdichte: 750 W/l Mischvolumen

Verweilzeit des Hydrogels im Wolf: 25 s
 freie Lochfläche der Lochscheibe: 30%
 Lochanfangdurchmesser der Lochflächen: 8 mm (mit konischer Erweiterung unter einem Winkel von 15°).

wobei die Mengenanteile Hydrogel und Natronlauge so gewählt wurden, daß ein durchschnittlicher Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 74 Mol-% erreicht wurde. Die pH-Homogenität des einmal gewollten Hydrogels wurde durch Aufsprühen von pH-Indikator-Lösung überprüft. Die Hydrogel-Partikel wurden dann mit Hilfe eines Walzentrückners getrocknet, gemahlen und die Kornfraktion 106–850 µm ausgesiebt. In einem Lödige-Pflugscharrischer von 100 l Inhalt wurden 35 kg dieses Hydrogel-Pulvers vorgelegt. Im Verlauf von 5 bis 10 Minuten wurde eine Lösung von 35 g Ethylenglykoldiglycidylether, 1170 g Wasser und 580 g 1,2-Propandiol aufgedüst. Es wurde auf 120°C Produkttemperatur angehitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um das Lösungsmittel wieder abdestillieren. Anschließend wurde abgekühlkt, das Produkt ausgetragen und die Kornfraktion 120–850 µm abgesiebt. Man erhielt ein Produkt, das gekennzeichnet ist durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 Gew-%iger Kochsalzlösung:

$\text{CRC} = 32 \text{ g/g}$

Extrahierbare 16 h = 1.5%

Vertikal-Absorption (1 g), Quellhöhe = 4,2 cm

Beispiel 2

Ein mit Aluminium beschichteter Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymerfilm wurde an der Oberfläche eines endlosen Bandes ausrostfreiem Stahl mit einer Breite von 450 mm und einer wirksamen Länge von 3000 mm so befestigt, daß die metallisierte Oberfläche mit der Bandoberfläche in Kontakt steht. Das endlose Band wurde in eine mit Stickstoff gefüllte Kammer, um die Sauerstoffkonzentration bei nicht mehr als 1 Vol.-% zu halten, eingeführt, während Sprühreinigungsanlagen so angeordnet waren, daß heißes oder kaltes Wasser auf die Rückseite des endlosen Bandes aufgesprüht werden konnte. Das endlose Band wurde mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min transportiert und Wasser von 15°C wird nach oben auf das Band aufgesprüht.

45 In einem Ansatzkessel 1 wurden 5080 Gewichtsanteile E-Wasser vorgelegt, 669 Gewichtsanteile Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam ein Gemisch aus 2294 Gewichtsanteilen Acrylsäure und 8 Gewichtsanteilen Methylenbisacrylamid so zudosiert, daß ein Überschäumen der Reaktionslösung vermieden wurde, wobei sich dies auf eine Temperatur von ca. 3-5°C abkühlte. Bei einer Temperatur von 4°C wurden 2,2 Gewichtsanteile 2-Azobisisamnopropandihydrochlorid, gelöst in 20 Gewichtsanteilen E-Wasser, und 4 Gewichtsanteile Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 Gewichtsanteilen E-Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. In einem zweiten Ansatzkessel 2 wurde eine Lösung von 0,4 Gewichtsanteilen Ascorbinsäure (50% Gewichtsanteile E-Wasser) hinzugesetzt.

Die Lösungen aus Ansatzkessel 1 und 2 wurden dann im Verhältnis 80 : 1 über einen statischen Mischer kontinuierlich mit einer Rate von 135 l/h auf ein Ende des sich bewegenden Bandes aufgebracht.

Unter den obengenannten Bedingungen betrug die Zeit, innerhalb der die Monomerlösung der Polymerisation auf dem sich bewegenden Band unterworfen wurde, 30 Minuten und die Dicke der Monomerlösungsschicht auf dem Band betrug etwa 5 cm.

Ain anderen Ende des endlosen Bandes wurde 30 Minu-

ten nach Beginn der Zuführung der wässrigen Monomerlösung ein Polymergel in Form eines Stranges mit einer Dicke von etwa 5 cm erhalten. Dieser Polymergelstrang wurde von der Bandoberfläche abgelöst und direkt in eine Schneideeinrichtung vom Walzentyp eingeführt. Man erhält so zerkleinerte Hydrogel-Teilchen, die zusammen mit 0,9 Gew.-% (bezogen auf Acrylsäure) Festsubstanz eines handelsüblicher kationischen Polyamidoaminharzes (KYMENE 557H[®] der Hercules Corp., USA), sowie mit einer 50 gew.-%igen Lösung an Natriumhydroxid dem in Beispiel 1 beschriebenen Wolfzugeführt wurden, wobei die Mengenanteile Hydrogel und Natronlauge so gewählt wurden, daß ein durchschnittlicher Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 70 Mol-% erreicht wurde. Die pH-Homogenität des einmal gewolteten Hydrogels wurde durch Aufsprühen von pH-Indikator-Lösung überprüft. Das gewoltete Hydrogel wurde dann heißluftgetrocknet, wobei die Lufttemperatur 175°C beträgt, die Luftgeschwindigkeit 1,5 m/s und die Verweilzeit im heißen Luftstrom 20 Minuten. Man erhält ein Produkt, das nach Mahlung und Aussiebung der Kornfraktion 106–850 µm gekennzeichnet ist durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 gew.-%iger Kochsalz-Lösung:

$$\text{CRC} = 29 \text{ g/g}$$

Extrahierbare 16 h = 1,2%

Vertikal-Absorption (1 g), Quellhöhe = 3,8 cm

Beispiel 3

In einem Ansatzkessel 1 wurde eine Mischung aus 367,7 kg E-Wasser, 130,0 kg Acrylsäure, 0,2 kg Allylmethacrylat, 0,5 kg Tetraallyloxyethan, 0,4 kg Divinyladipinat, 220 g 2,2'-Azobisisobutyronitril, 350 g Kaliumperoxodisulfat von Luftsauerstoff befreit und auf 4°C temperiert. In einem weiteren Ansatzkessel 2 wurde eine von Luftsauerstoff befreite Lösung von 40 g Ascorbinsäure in 20 kg Wasser hergestellt. Nach Fertigstellung der Lösungen wurde der Inhalt der beiden Ansatzkessel unter einem Druck von 1,5 bar im Stickstoffgegenstrom synchron in den in Beispiel 1 beschriebenen Polymerisationsreaktor eingepréßt, wobei beide Lösungen mit Hilfe eines statischen Mischers vor Eintritt in den Reaktor gemischt wurden. Der Reaktor wurde dann verschlossen und die Reaktionslösung wurde ohne Röhren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 86°C ansteigt, ein festes Gel entstand. Man ließ über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen und preßte danach am Kopf des Reaktors einen Stickstoffdruck von 6 bar auf. Nach Öffnen des Absperrventils, welches sich am Ende des Konus des Reaktors befindet, konnte das Gel mit Hilfe einer Pumpe ausgetragen werden, wobei das Gel durch die Wirkung der Pumpe zerkleinert wurde. Das Hydrogel wurde anschließend zusammen mit 0,05 Gew.-% Oxazolidon bezogen auf Acrylsäure und einer 50 gew.-%igen Lösung an Natriumhydroxid dem in Beispiel 3 beschriebenen Wolf zugeführt, wobei die Mengenanteile Hydrogel und Natronlauge so gewählt wurden, daß ein durchschnittlicher Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 72 Mol-% erreicht wurde. Die pH-Homogenität des einmal gewolteten Hydrogels wurde durch Aufsprühen von pH-Indikator-Lösung überprüft. Die Hydrogel-Partikel wurden dann heißluftgetrocknet, wobei die Lufttemperatur 165°C, die Luftgeschwindigkeit 2 m/s und die Verweilzeit 20 Minuten betrug. Nach Mahlung und Aussiebung der Kornfraktion 106–850 µm wurden 35 kg dieses Hydrogel-Pulvers in einem Lödige-Flugschärmischer von 100 l Inhalt vorgelegt. Im Verlauf von 5 bis 10 Minuten wurde eine Lösung von 70 g Polygericinopolylglycidylether (Denacol EX-5120 von Nagase Chemicals Ltd.), 10 g Zitronensäure, 1300 g Wasser und 3900 g Methanol aufgedüst. Es wurde auf 150°C Produkttemperatur angeheizt und 40 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um das Lösungsmittel wieder abzustillieren. Anschließend wurde abgekühlts, das Produkt ausgetragen, mit 0,05 Gew.-% hydrophiles Silica (Aerosil 200) abgemischt und die Kornfraktion 120–850 µm abgesiebt. Man erhält ein Produkt, das gekennzeichnet ist durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 gew.-%iger Kochsalz-Lösung:

Leistung: 4000 Wh/m³

Frequenz des rotierenden Messers: 3 s⁻¹

Energie dissipationsdichte: 6000 W/l Mischvolumen

Verweilzeit des Hydrogels im Wolf: 20 s

freie Lochfläche der Lochscheibe: 32%

Lochanfangsdurchmesser der Lochflächen: 10 mm (mit konischer Erweiterung unter einem Winkel von 12°), wobei die Mengenanteile Hydrogel und Natronlauge so gewählt wurden, daß ein durchschnittlicher Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 74 Mol-% erreicht wurde. Die pH-Homogenität des einmal gewolteten

Hydrogels wurde durch Aufsprühen von pH-Indikator-Lösung überprüft. Die Hydrogel-Partikel wurden dann mit Hilfe eines Walzentrockners getrocknet, gemahlen und die Kornfraktion 106–850 µm abgesiebt. 6 kg des Hydrogel-Pulvers wurden in einem Pettersson & Kelly-Mischer von 10 l Inhalt vorgelegt. Unter Mischen wurde im Verlauf von 5 Minuten eine Lösung aus 10 g Bisoxazolin, 12 g Aluminumsulfat, 225 g i-Propanol und 225 g Wasser aufgedüst und 1 Minute nachgemischt. Das Produkt wurde anschließend im Trockenschrank 30 Minuten bei 185°C nachgetempert. Es war gekennzeichnet durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 gew.-%iger Kochsalz-Lösung:

$$\text{CRC} = 35 \text{ g/g}$$

Extrahierbare 16 h = 3,2%

Vertikal-Absorption (1 g), Quellhöhe = 4,0 cm

Beispiel 4

- 5 Pulvers wurden in einem Pettersson & Kelly-Mischer von 10 l Inhalt vorgelegt. Unter Mischen wurde im Verlauf von 5 Minuten eine Lösung aus 10 g Bisoxazolin, 12 g Aluminumsulfat, 225 g i-Propanol und 225 g Wasser aufgedüst und 1 Minute nachgemischt. Das Produkt wurde anschließend im Trockenschrank 30 Minuten bei 185°C nachgetempert. Es war gekennzeichnet durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 gew.-%iger Kochsalz-Lösung:
- 10
- 15
- 20 In einem Ansatzkessel 1 wurde eine Mischung aus 367,7 kg E-Wasser, 130,0 kg Acrylsäure, 2,0 kg PEG400-diallylether, 0,5 kg Triallyl-Triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, 220 g 2,2'-Azobisisaminopropandihydrochlorid und 300 g Kaliumperoxodisulfat von Luftsauerstoff befreit und auf 2°C temperiert. In einem weiteren Ansatzkessel 2 wurde eine von Luftsauerstoff befreite Lösung von 40 g Ascorbinsäure in 20 kg Wasser hergestellt. Nach Fertigstellung der Lösungen wurde der Inhalt der beiden Ansatzkessel unter einem Druck von 1,5 bar im Stickstoffgegenstrom synchron in den in Beispiel 1 beschriebenen Polymerisationsreaktor eingepréßt, wobei beide Lösungen mit Hilfe eines statischen Mischers vor Eintritt in den Reaktor gemischt wurden. Der Reaktor wurde dann verschlossen und die Reaktionslösung wird ohne Röhren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 82°C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Man ließ über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen und preßte danach am Kopf des Reaktors einen Stückstoffdruck von 6 bar auf. Nach Öffnen des Absperrventils, welches sich am Ende des Konus des Reaktors befindet, konnte das Gel mit Hilfe einer Pumpe ausgetragen werden, wobei das Gel durch die Wirkung der Pumpe zerkleinert wurde. Das Hydrogel wurde anschließend zusammen mit 0,05 Gew.-% Oxazolidon bezogen auf Acrylsäure und einer 50 gew.-%igen Lösung an Natriumhydroxid dem in Beispiel 3 beschriebenen Wolf zugeführt, wobei die Mengenanteile Hydrogel und Natronlauge so gewählt wurden, daß ein durchschnittlicher Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 72 Mol-% erreicht wurde. Die pH-Homogenität des einmal gewolteten Hydrogels wurde durch Aufsprühen von pH-Indikator-Lösung überprüft. Die Hydrogel-Partikel wurden dann heißluftgetrocknet, wobei die Lufttemperatur 165°C, die Luftgeschwindigkeit 2 m/s und die Verweilzeit 20 Minuten betrug. Nach Mahlung und Aussiebung der Kornfraktion 106–850 µm wurden 35 kg dieses Hydrogel-Pulvers in einem Lödige-Flugschärmischer von 100 l Inhalt vorgelegt. Im Verlauf von 5 bis 10 Minuten wurde eine Lösung von 70 g Polygericinopolylglycidylether (Denacol EX-5120 von Nagase Chemicals Ltd.), 10 g Zitronensäure, 1300 g Wasser und 3900 g Methanol aufgedüst. Es wurde auf 150°C Produkttemperatur angeheizt und 40 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um das Lösungsmittel wieder abzustillieren. Anschließend wurde abgekühlts, das Produkt ausgetragen, mit 0,05 Gew.-% hydrophiles Silica (Aerosil 200) abgemischt und die Kornfraktion 120–850 µm abgesiebt. Man erhält ein Produkt, das gekennzeichnet ist durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 gew.-%iger Kochsalz-Lösung:
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

CRC = 30 g/g

Extrahierbare 16 h = 2,0%

Vertikal-Absorption (1 g), Quellhöhe = 5,3 cm.

Beispiel 5

In einem Ansatzkessel 1 wurden 5080 Gewichtsanteile E-Wasser vorgelegt, 500 Gewichtsanteile Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam ein Gemisch aus 2412 Gewichtsanteilen Acrylsäure und 20 Gewichtsanteilen Allylmethacrylat so zudosiert, daß ein Überschäumen der Reaktionslösung vermieden wurde, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 3–5°C abkühlte. Bei einer Temperatur von 4°C wurden 2,5 Gewichtsanteile 2,2'-Azobisisopropan-dihydrochlorid, gelöst in 20 Gewichtsanteilen E-Wasser, und 4 Gewichtsanteile Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 Gewichtsanteilen E-Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. In einem zweiten Ansatzkessel 2 wurde eine Lösung von 0,6 Gewichtsanteilen Ascorbinsäure in 50 Gewichtsanteilen E-Wasser hergestellt.

Die Lösungen aus Ansatzkessel 1 und 2 wurden dann im Verhältnis 80 : 1 über einen statischen Mischer kontinuierlich mit einer Rate von 135 l/h auf ein Ende des sich bewegenden Bandes des in Beispiel 2 beschriebenen Reaktors aufgebracht.

Unter den obgenannten Bedingungen beugt die Zeit, innerhalb der die Monomerlösung der Polymerisation auf dem sich bewegenden Band unterworfen wurde, 30 Minuten und die Dicke der Monomerlösungsschicht auf dem Band betrug etwa 5 cm.

Am anderen Ende des endlosen Bandes wurde 30 Minuten nach Beginn der Zuführung der wäßrigen Monomerlösung ein Polymergelstrang in Form eines Stranges mit einer Dicke von etwa 5 cm erhalten. Dieser Polymergelstrang wurde von der Bandoberfläche abgelöst und direkt in eine Schneideeinrichtung vom Walzentypr eingeführt. Man erhält so zerkleinerte Hydrogelleitchen, die zusammen mit pulverförmigem Natriumcarbonat dem in Beispiel 1 beschriebenen Wolf zugeführt wurden, wobei die Mengenanteile Hydrogel und Natriumcarbonat so gewählt wurden, daß ein durchschnittlicher Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 60 Mol-% erreicht wurde. Anschließend wurden die Hydrogelpartikel in einem kontinuierlichen Drehrohr-Mischer mit 50 gew.-%iger Natronlauge besprüht, so daß sich ein End-Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 70 Mol-% ergab. Man erhält sehr lockere, flockige Gele mit separierten Gelteilchen, die heißluftgetrocknet wurden, wobei die Lufttemperatur 180°C betrug, die Lüftgeschwindigkeit 2,5 m/s und die Verweizzeit 10 Minuten. Nach Mahlung und Aussiebung der Komfraktion 106–850 µm wurden 35 kg des Hydrogel-Pulvers in einem Lödige-Phlegmaschärme von 100 l Inhalt vorgelegt. Im Verlauf von 5 bis 10 Minuten wurde gleichzeitig über zwei Düsen eine Lösung von 50 g KYMENE 557H[®], 600 g Wasser und 600 g 1,2-Propandiol sowie eine Lösung von 14 g Ethylenglykoldiglycidylether, 53 g Aluminiumsulfat, 840 g Wasser und 360 g 1,2-Propandiol aufgedüst. Es wurde auf 170°C Produkttemperatur angeheizt und 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um das Lösungsmittel wieder abzudestillieren. Anschließend wurde abgekühlt, das Produkt ausgetragen und die Komfraktion 120–850 µm abgesiebt. Man erhält ein Produkt, das gekennzeichnet ist durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 gew.-%iger Kochsalz-Lösung:

CRC = 24 g/g

Extrahierbare 16 h = 1,8%

Vertikal-Absorption (3 g), Quellhöhe = 5,4 cm

Die nach den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen Hydrogelleitchen sich durch hervorragendes Absorptionsvermögen bei hoher Kapillarität und niedrigen Gehalten an Extrahierbaren aus, und deshalb in hervorragender Weise als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere von Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut geeignet, beispielsweise in Hygieneartikeln wie z. B. Baby- und Erwachsenenwindeln, Damenbinden, Tampons und dergleichen.

Patentansprüche

1. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel auf Basis (co)polymerisierten Monomerer oder auf Basis von Propf(co)polymerer, hergestellt durch

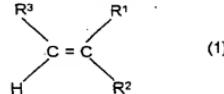
- a) radikalische (Co)polymerisation von einem oder mehreren hydrophil Monomeren oder Ppropf(co)polymerisation von einem oder mehreren hydrophil Monomeren auf eine Ppropfgrundlage, wobei der durchschnittliche Neutralisationsgrad der säuregruppenhaltigen Monomeren 0 bis 40 Mol-% beträgt
- b) Zerkleinern des sauren Hydrogels
- c) Nachneutralisation des sauren Hydrogels auf einen End-Neutralisationsgrad von 50–85 mol-% durch Zugabe eines Neutralisationsmittels
- e) Trocknung, Mahlung und Siebung der Hydrogelleitchen,

dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogel

- eine Zentrifugenretention für eine 0,9%ige wäßrige NaCl-Lösung von mindestens 29 g/g und
- eine Quellhöhe bei der Vertikalabsorption (1 g) von mindestens 3,5 cm einen Gehalt an Extrahierbaren (16 h-Wert) kleiner 5% aufweist
- oder
- eine Zentrifugenretention für eine 0,9%ige wäßrige NaCl-Lösung von mindestens 23 g/g und
- eine Quellhöhe bei der Vertikalabsorption (3 g) von mindestens 5 cm
- einen Gehalt an Extrahierbaren (16 h-Wert) kleiner 4% aufweist.

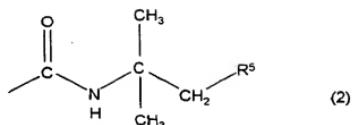
2. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation in Ruhe erfolgt.

3. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß Anspruch 1 und/oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß hydrophile Monomere Verbindungen der Formel (1)



worin

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,R² die Gruppe -COOR⁴, die Sulfonylgruppe, die Phosphorylgruppe, die mit (C₁-C₄)-Alkanol veresterte Phosphorylgruppe oder eine Gruppe der Formel (2)



R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxylgruppe.

R⁴ Wasserstoff, Amino oder Hydroxy-(C₁-C₄)-Alkyl und R⁵ die Sulfonylgruppe, die Phosphorylgruppe oder die Carboxylgruppe bedeuten, sind.

4. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet dadurch, daß geeignete Propfgrundlagen Stärke, Stärkerivate, Cellulose, Cellulosederivate, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxid, Polyethylenoxid, 20 Polypropylexoxid und hydrophile Polyester sind.

5. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet dadurch, daß die (Co)polymerisation der hydrophilen Monomeren in Anwesenheit von Vernetzern 25 durchgeführt wird.

6. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Nachneutralisation des sauren Hydrogels auf einen End-Neutralisationsgrad von 30 50-85 mol-% durch Vermischung mit einem Neutralisationsmittel in einem Wolfsmittel einem System aus Schnecke, rotierendem Messer, Stauzone und Lochscheibe erfolgt, wobei

a) die Leistung des Wolfes 1000 bis 6000 Wh/m³ 35 beträgt

b) das Hydrogel durch eine Zone mit einer Energiedissipationsdichte von 400 bis 800 W/l Mischvolumen geführt wird

c) die mittlere Verweilzeit des Hydrogels im Wolf 40 5 bis 30 Sekunden beträgt

d) die freie Lochfläche der Lochscheibe 20 bis 40% beträgt

und daß die nachneutralisierten Hydrogelteilchen ohne weitere Scherbelastung dem Trocknungsschritt unterworfen werden.

7. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß bei der Nachneutralisation des Gels zusammen mit dem Neutralisationsmittel noch 50 ein oder mehrere andere Stoffe, die mit freier Acrylsäure und/oder mit den Carboxylgruppen des Hydrogels reagieren können, und/oder Feinkorn von wasserquellbaren hydrophilen Polymeren zugesetzt wird.

8. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogel eine Zentrifugenretention für eine 0,9%ige wäßrige NaCl-Lösung von mindestens 31 g/g aufweist.

9. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogel eine Zentrifugenretention für eine 0,9%ige wäßrige NaCl-Lösung von mindestens 33 g/g aufweist.

10. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogel eine Zentrifugenretention für eine 0,9%ige wäßrige NaCl-Lösung von

mindestens 35 g/g aufweist.

11. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogel eine Quellhöhe bei der Vertikalabsorption (1 g) von mindestens 4,0 cm aufweist.

12. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogel eine Quellhöhe bei der Vertikalabsorption (1 g) von mindestens 5,0 cm aufweist.

13. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-13, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachneutralisation in zwei Schritten durchgeführt wird, wobei der erste Neutralisationsschritt im Wolf stattfindet und der zweite Neutralisationsschritt durch Aufbringen des Neutralisationsmittels ohne mechanische Scherbelastung auf die Hydrogelpartikel erfolgt.

14. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die getrockneten und gemahlenen Hydrogelteilchen kovalent oberflächennahvernetzt werden.

15. Hydrophiles, hochquellfähiges Hydrogel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der getrockneten und gemahlenen Hydrogelpartikel durch die Bildung von Metallkomplexen modifiziert wird.

16. Verwendung der Hydrogels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten.

17. Verwendung gemäß Anspruch 16 zur Absorption von Körperflüssigkeiten, insbesondere in Hygieneartikeln, wie z. B. Windeln, Tampons oder Damenbinden.